

51

Int. Cl.:

C 03 c, 7/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



52

Deutsche Kl.: 32 b, 7/00

10

11

21

22

44

# Auslegeschrift 1 298 680

Aktenzeichen: P 12 98 680.0-45 (P 34343)

Anmeldetag: 27. Mai 1964

Auslegetag: 3. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Niedrigschmelzende borfreie, flexible Emailüberzüge für in Kernreaktoren zu verwendende Drähte oder Bänder

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Physical Sciences Corp., Arcadia, Calif. (V. St. A.)

Vertreter: Reichel, Dr.-Ing. W., Patentanwalt, 6000 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt: Earl, John Alfred, Alhambra, Calif. (V. St. A.)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

Die Erfindung betrifft niedrigschmelzende borfreie, flexible Emailüberzüge für Drähte oder Bänder, die als Isolierüberzugsmaterial für elektrische Leiter einer von einem Kernreaktor stammenden Strahlung ausgesetzt werden.

Man hat festgestellt, daß elektrische Geräte, die in Verbindung mit dem Betrieb eines Kernreaktors verwendet werden, eine begrenzte Lebensdauer aufweisen. Dabei hat sich gezeigt, daß der Draht und insbesondere der Überzug des Drahtes, der in solchen Geräten verwendet wird, sich auf Grund des Kernpartikelbeschusses abnutzt, wobei ein Verlust der elektrischen Eigenschaften und auch eine mechanische Beschädigung auftritt. Ferner wurde ein hoher Thermoneutroneneinfang festgestellt, der eine starke Verzerrung des Reaktorfeldes ergibt.

Es ist Aufgabe der Erfindung, einen verbesserten Emailüberzug mit einem niedrigeren Thermoneutroneneinfang als bisher anzugeben, der dem Partikelbeschuß im Feld eines Reaktors ohne zu hohen Verlust an mechanischen und elektrischen Eigenschaften ausgesetzt werden kann.

Gemäß der Erfindung wird ein Email vorgeschlagen, das wie folgt zusammengesetzt ist (die Anteile sind in Gewichtsprozent angegeben):

- 70 bis 82% Bleioxid ( $\text{PbO}$ ),
- 10 bis 14% Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ),
- 6 bis 14% Wismuttrioxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ),

eventuell bis zu je 2% Cerdioxid und Aluminiumoxid und eventuell bis zu 6% eines der Oxide von Barium, Lanthan, Magnesium, Kalzium, Zink, Strontium und Beryllium, wobei in jedem Fall Bortrioxid abwesend ist.

Dieses Material kann auf Hochtemperatur- oder Niedertemperaturleiter, z. B. Aluminium und magnetische Kohlenstoffstähle, aufgebracht werden, ohne daß die elektrische Isolierfähigkeit bei hohen Temperaturen verlorengeht. Man hat festgestellt, daß das früher verwendete Bor das Reaktorfeld stört. Dadurch ergaben sich mechanische und elektrische Fehler im Material. Boroxid weist einen hohen Thermoneutroneneinfangquerschnitt in der Größenordnung von 1548 Barn auf. Gemäß der Erfindung wird an Stelle von Bor ein Material mit entsprechenden mechanischen und elektrischen Eigenschaften, jedoch mit einem wesentlich geringeren Einfangeffekt verwendet, nämlich Wismuttrioxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), das einen Einfangwert von nur 30 Barn aufweist. Dadurch wird ein Überzug für Isolierdrähte erhalten, der durch den nuklearen Fluß weitgehend unbeeinflusst bleibt und der seine elektrische Isolationsfähigkeit bei Temperaturen in der Größenordnung von 540°C beibehält, wobei es möglich ist, Geräte in einem Kernreaktor in bisher nicht für möglich gehaltener Weise zu verwenden.

Die Erfindung wird nachstehend in Verbindung mit der Zeichnung erläutert. Es zeigt

Fig. 1 einen Schnitt durch einen Draht, der mit einem Email gemäß der Erfindung überzogen ist,

Fig. 2 ein Kurvenpaar, das die Beziehung zwischen Temperatur und dem Ausdehnungskoeffizienten für Kieselsäure und ein Gemisch bestehend aus Kieselsäure und Ceroxid darstellt,

Fig. 3 eine stark vergrößerte Schnittansicht der Emailschrift auf dem Draht,

Fig. 4 eine stark vergrößerte Schnittansicht längs der Linie 5-5 nach Fig. 3, die angibt, wie die Emailschrift in den Oxidfilm auf der Oberfläche des Metalldrahtes hineinschmilzt;

Fig. 5 eine Ansicht ähnlich der nach Fig. 4, die erkennen läßt, wie sich das Email auf der äußeren Seite einer Krümmung in dem fertigen Draht verhält, und

Fig. 6 eine Ansicht ähnlich der nach Fig. 5, die angibt, wie die Emailschrift sich auf der Innenseite einer Krümmung im Draht verhält.

Ein Emailüberzug gemäß der Erfindung besteht aus einem Gemisch (Angaben in Gewichtsprozent) von 70 bis 76% Bleioxid ( $\text{PbO}$ ), 10 bis 14% Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), 7 bis 14% Wismuttrioxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) und 4 bis 6% Bariumoxid ( $\text{BaO}$ ), Lanthantrioxid ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ), Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ) oder Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ). Das Bleioxid und das Siliziumdioxid können in Form eines Gemisches vorliegen, das im Handel als Blei-Monosilikat bezeichnet wird.

Ein bevorzugtes Gemisch gemäß der Erfindung besteht aus 85 Gewichtsprozent Blei-Monosilikat, 5 Gewichtsprozent Zinkoxid und 10 Gewichtsprozent Wismuttrioxid. Um den Schlicker herzustellen, werden die Bestandteile gründlich gemischt und dann so lange geschmolzen, bis sie homogenisiert sind. Eine bevorzugte Schmelztemperatur liegt in der Größenordnung von 1150°C. Nach der Homogenisierung wird das Gemisch in Wasser abgeschreckt, gemahlen und über ein 400-Maschen-Sieb geschickt, wodurch ein Schlicker entsteht, der direkt auf den Draht aufgebracht werden kann.

Dieser Schlicker kann zum Überziehen von Tief-temperaturdraht verwendet werden, der beispielsweise aus Aluminium- oder magnetischen Kohlenstoffstahlstreifen besteht. Wenn der Schlicker direkt auf den Draht aufgebracht worden ist, wird er gebrannt. Eine entsprechende Brenntemperatur liegt in der Größenordnung von 540 bis 650°C. Der Draht kann 3 Minuten lang bei diesen Temperaturen unbeweglich gehalten werden; es können auch andere Temperaturen verwendet werden, wobei der Draht in Bewegung ist, wenn die Temperatur von der Geschwindigkeit der Drahtbewegung und der Länge der heißen Ofenzone, durch die der Draht wandert, abhängt. Beispielsweise kann bei einer heißen Zone von 10 bis 15 cm Länge und einer Drahtverschiebungsgeschwindigkeit von 12,5 cm pro Minute und einer Temperatur von 540°C eine entsprechende Härtung des Überzuges erzielt werden.

Die Brenntemperatur kann einen höheren Wert aufweisen als der Schmelzpunkt des Aluminiumdrahtes. Wie bereits ausgeführt, ist dieser Isolierüberzug den bekannten Isolierüberzügen insofern überlegen, als er seine elektrischen Isolationseigenschaften bei 540°C beibehält und durch nuklearen Fluß nicht beeinflusst wird. Bei Raumtemperatur betrug der spezifische Widerstand des Überzuges etwa  $1 \cdot 10^{14}$  Ohm, und bei 540°C betrug der spezifische Widerstand etwa  $4 \cdot 10^7$  Ohm.

Wismuttrioxid wird in den Gemischen verwendet, weil es eine geringe Neigung zum Einfangen von Thermoneutronen zeigt, insbesondere im Vergleich mit dem Boroxid, das früher in Gemischen zur Herstellung von Email verwendet worden ist.

Um die Sprödigkeit des Emails zu verringern, wurde nur ein verhältnismäßig geringer Anteil an Siliziumoxid in den Gemischen verwendet. Ferner ermöglicht die Verringerung der Menge an Siliziumoxid im Gemisch die Vergrößerung des Anteiles an Bleioxid im Gemisch. Dies ist erwünscht, weil das Bleioxid das Email verhältnismäßig flexibel und nachgiebig macht. Dies wiederum hat den Vorteil, daß einer häufigen

Forderung entsprechend ein isolierter Draht gebogen werden kann, wenn der Draht von einer elektrischen Klemme zur anderen geführt wird.

Obgleich eines der Oxide von Barium, Lanthan, Magnesium, Kalzium und Zink gemäß der Erfindung angegeben ist, können auch andere Oxide verwendet werden, z. B. die Oxide von Strontium und Beryllium. Das Berylliumoxid ist im Vergleich zu den anderen oben angegebenen Oxiden insofern etwas nachteilig, als es eine hohe Schmelztemperatur besitzt. Das Strontiumoxid weist geringfügige Nachteile im Vergleich zu den anderen oben angegebenen Oxiden deshalb auf, weil es radioaktiv werden kann, indem es Alpha- und Betapartikeln einfängt.

Die verschiedenen oben angegebenen Materialien sind aus einem weiteren wichtigen Grunde vorteilhaft, daß nämlich jedes dieser Materialien einen niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturänderungen aufweist als der Aluminiumdraht, auf den das Email aufgebracht wird. Dies bewirkt, daß das Email auf dem Draht über einen weiten Temperaturbereich unter Druck gehalten wird. Ein Zusammenpressen des Emails auf dem Aluminiumdraht ist erwünscht, um eine optimale Bindung zwischen dem Email und dem Draht und um optimale elektrische Isolationseigenschaften für den Emailüberzug zu erzielen.

Zum Beispiel sind Gemische der nachstehenden Zusammensetzung mit guten Ergebnissen verwendet worden, um ein Email für eine elektrische Isolierung eines Aluminiumdrahtes herzustellen:

Material	1	2
	Gewichtsprozent	
Bleioxid (PbO) .....	73	81,3
Wismuttrioxid (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	10	6
Siliziumdioxid (SiO <sub>2</sub> ) .....	12	10
Cerioxid (CeO <sub>2</sub> ) .....	—	2
Aluminiumoxid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	—	0,7
Zinkoxid (ZnO) .....	5	—

Das Cer in dem vorstehend angegebenen Gemisch wirkt als Glas-Modifizierungsmittel und trägt auch dazu bei, das entstehende Email flexibel zu machen, daß die Herstellung einer glasförmigen Phase in der Emailmasse verhindert wird. Das Ceroxid ist aus bestimmten anderen wichtigen Gründen mit einbezogen worden, die aus den Kurven nach Fig. 2 ersichtlich sind. Wie diese Fig. 2 zeigt, bleibt der thermische Koeffizient von gewöhnlichem Glas bis zu einer Temperatur von etwa 405°C ziemlich konstant. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von gewöhnlichem Glas mit SiO<sub>2</sub> wächst dann oberhalb dieser Temperatur rasch an. Dies ist unerwünscht, insbesondere, wenn das gewöhnliche Glas mit einem Metall gebunden wird, weil das Glas sich sehr stark ausdehnt und die Bindung zerstört. Wenn jedoch das Ceroxid in Verbindung mit SiO<sub>2</sub> verwendet wird, bleibt der thermische Ausdehnungskoeffizient des Emails bei Temperaturen über 540°C ziemlich konstant.

Aluminiumoxid wurde in das oben erwähnte Gemisch im Verhältnis von etwa 1 Gewichtsteil Aluminiumoxid zu etwa 13 Gewichtsteilen Siliziumdioxid eingebracht, weil bei diesen Anteilen ein eutektischer Punkt auftritt. Dies bewirkt, daß der Schmelzpunkt der beiden Oxide wesentlich unterhalb dem Schmelzpunkt eines jeden der beiden Oxide allein gesenkt wird.

Wie sich aus der Tabelle ergibt, liegt die Menge an Bleioxid, die in jedem der Gemische gemäß der Erfindung verwendet wird, wesentlich über 50 Gewichtsprozent. Die Menge an Bleioxid ist wesentlich höher als die Gesamtgewichtsmenge von Wismuttrioxid und Siliziumdioxid und in den beiden Beispielen nach der Tabelle wenigstens sechsmal so groß wie die Menge entweder von Wismuttrioxid oder Siliziumdioxid (in Gewichtsprozent).

Obgleich beispielsweise Bleioxid (PbO) angegeben worden ist, kann auch Bleimennige (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) verwendet werden, insbesondere, weil es Sauerstoff freigibt. Des weiteren können auch Bleiweiß 2 PbCO<sub>3</sub> · Pb(OH)<sub>2</sub>, Bleimonosilikat PbSiO<sub>3</sub>, Bleibisilikat PbO<sup>2</sup>SiO<sub>2</sub> oder Bleitrisilikat verwendet werden. Andere Formen von Wismut als Wismuttrioxid lassen sich ebenfalls anwenden, z. B. Wismutsubnitrat.

Drei Faktoren ergeben den vorteilhaften Überzug von Metalledrähten, z. B. aus Aluminium, mit Emails gemäß der Erfindung. Diese Faktoren ermöglichen, daß eine kräftige und dauernde Bindung zwischen dem Email und dem Aluminiumdraht erhalten wird. Erstens ist der Emailüberzug chemisch mit einem Oxidfilm gebunden, der seinerseits zähfest an dem Aluminiumdraht anhaftet. Zweitens ergibt sich eine zusätzliche physikalische oder mechanische Bindung zwischen dem Email und dem Oxidüberzug auf dem Draht. Drittens ist der Emailüberzug kugelförmig ausgebildet. Diese drei Faktoren lassen sich aus den Fig. 4 bis 7 erkennen.

In den Fig. 3 bis 6 ist das Metall des Drahtes mit dem Bezugszeichen 10 und der Emailüberzug mit dem Bezugszeichen 12 angegeben. Die Rauigkeit der Metalloberfläche ist etwas übertrieben, damit stärker herausgestellt werden kann, daß in der Oberfläche des Metalls zahlreiche kleine unregelmäßige Erhebungen vorhanden sind, in die Teile des Emails eindringen.

In Verbindung mit dem ersten Faktor zeigt Fig. 4 in stark vergrößertem Maßstab den Aluminiumoxidfilm 14 auf der Drahtoberfläche, wenn der überzogene, wandernde Draht in der richtigen Weise gebrannt ist. Das Email 12 dringt in den Oxidfilm 14 ein oder verschmilzt mit ihm, wie durch die großen Pfeile in Fig. 4 angedeutet ist, und der Oxidfilm schmilzt in das Email ein, wie durch die kleinen Pfeile in Fig. 4 angedeutet ist. Das gegenseitige Verschmelzen ergibt komplizierte chemische Reaktionen und ändert die Zusammensetzung sowohl des Emails als auch des Oxidfilmes, wobei eine zähfeste chemische Bindung des Emails mit dem Oxidfilm entsteht. Da der Oxidfilm zähfest an dem Metall 10 anhaftet, ist die Emailschiicht mit dem Metall fest gebunden.

Das Binden des Emails 12 an den Metalledraht 10 tritt innerhalb verhältnismäßig enger Temperaturtoleranzen ein. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß eine Unterfeuerung des Drahtes eine ungenügende gegenseitige Verschmelzung zwischen dem Email und dem Oxidfilm und infolgedessen eine schlechte Bindung des Emails mit dem Draht ergibt. Andererseits bewirkt eine Überfeuerung mit zu hoher Eindringung des Emails in den Oxidfilm, daß dieser in dem Email verschwindet und infolgedessen ebenfalls die Bindung des Emails mit dem Metall fehlerhaft wird. Die Temperatur ist von solchen Faktoren wie der Dicke des Drahtes, der Dicke des Emailüberzuges auf dem Draht und der Zeitdauer abhängig, während welcher der Emailüberzug auf dem Draht den Bindetemperaturen unterworfen wird. Für eine bestimmte Reihe von Parametern kann der Temperaturbereich zwischen

einem Fehler auf Grund von Unterfeuerung und einem Fehler auf Grund von Überfeuerung  $14^{\circ}\text{C}$  betragen.

Der zweite Faktor hängt davon ab, daß das Metall des Drahtes einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als das Email aufweist. Wenn dieses und das Metall des Drahtes zusammen abkühlen, ziehen sich die kleinen Aussparungen und Vorsprünge in der Oberfläche des Metalls schneller zusammen als das Email und kommen mit den entsprechenden Teilen des Emails in Eingriff. Dieses Zusammenziehen der Metallaussparungen ergibt die mechanische oder physikalische Bindung zwischen dem Metall und dem Email.

Der dritte Faktor ist die Herstellung einer Emailschicht mit kugelförmiger Ausbildung, die sich durch kleine kugelförmige Erhebungen oder Warzen 16 auszeichnet. Wenn das Email auf einen bestimmten Wert aufgeheizt wird, der von dem besonderen Emailgemisch und von anderen, obenerwähnten Parametern abhängt, wird eine maximale Oberflächenspannung erzeugt, die die Ausbildung der abgerundeten Warzen 16 ergibt. Die erforderliche Oberflächenspannung wird nicht erhalten, wenn die Temperatur des Emails entweder zu hoch oder zu niedrig ist. Zum Beispiel kann das Binden des Emails an Aluminiumdraht bei einer Temperatur von etwa  $828^{\circ}\text{C}$  auftreten, wenn der Draht einen Durchmesser von 4 mm besitzt und die Kombination des Emailüberzuges und des Drahtes einen Durchmesser von 4,3 mm aufweist; dabei hat das Email eine Zusammensetzung, wie sie in der ersten Spalte in Fig. 3 angegeben ist.

Die Bedeutung der warzenförmigen Ausbildung der Emailschicht ergibt sich noch besser aus der Betrachtung der Fig. 5 und 6. Wenn der Draht gebogen wird, trennen sich die Warzen 16 und biegen sich an der Außenseite der Kurve auseinander, wie Fig. 5 zeigt, weil der geringste Widerstand gegenüber einer Aufspaltung an der Verbindungsstelle der Warzen 16 vorhanden ist und die Bruchbildung in radialer Richtung wegen der gemeinsamen Wirkung der physikalischen und chemischen Bindung des inneren Teiles des Emails mit dem Draht in höherem Maße auftritt.

Fig. 6 zeigt, wie die Warzen 16 sich auf der Innenseite der Krümmung des Drahtes zusammendrücken. Wegen des hohen Bleigehaltes des Emails sind die Warzen 16 bis zu einem gewissen Grade nachgiebig. Diese Nachgiebigkeit ermöglicht eine geringe seitliche Zusammenpressung der Warzen. Zusätzlich ist das Email bestrebt, sich zu pulverisieren und von der Oberfläche des gegenseitigen Druckkontaktes zwischen benachbarten Warzen abzufallen. Dadurch tritt eine Verringerung der Breite der Warzen auf, wie dies erforderlich ist, damit die innere Krümmung des Drahtes möglich wird.

Wegen des beschriebenen Verhaltens des Emailüberzuges bei einer Biegung des Drahtes kann der fertige Draht um einen Kern mit einem Durchmesser gewickelt werden, der mindestens das Fünffache des Durchmessers des Drahtes aufweist, ohne daß der

Emailüberzug zerstört wird. Da der Draht dadurch versteift wird, schließen sich die divergierenden Spalten nach Fig. 5 gegeneinander, und es treten ähnliche Spalten zwischen den Warzen nach Fig. 6 auf, wobei die Schutz- und Isoliereigenschaften des Emailüberzuges erhalten bleiben.

Die Emails gemäß der Erfindung können dadurch hergestellt werden, daß zu Beginn die verschiedenen Bestandteile gründlich gemischt werden. Das Gemisch wird dann bei einer Temperatur in der Größenordnung von  $985$  bis  $1150^{\circ}\text{C}$  geschmolzen und das Material, z. B. in Wasser, abgeschreckt und auf eine feine Partikelgröße, z. B. 400 Maschen, gemahlen.

#### Patentansprüche:

1. Niedrigschmelzende borfreie, flexible Emailüberzüge für in Kernreaktoren zu verwendende Drähte oder Bänder, dadurch gekennzeichnet, daß die Emailüberzüge aus folgenden Bestandteilen bestehen:

70 bis 82 Gewichtsprozent PbO  
10 bis 14 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$   
6 bis 14 Gewichtsprozent  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   
0 bis 2 Gewichtsprozent  $\text{CeO}_2$   
0 bis 2 Gewichtsprozent  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
0 bis 6 Gewichtsprozent eines Oxids von Barium, Lanthan, Magnesium, Kalzium, Zink, Strontium und Beryllium.

2. Emailüberzüge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus folgenden Bestandteilen bestehen:

81,3 Gewichtsprozent PbO  
10 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$   
6 Gewichtsprozent  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   
2 Gewichtsprozent  $\text{CeO}_2$   
0,7 Gewichtsprozent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

3. Emailüberzüge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleioxidgehalt 70 bis 76 Gewichtsprozent beträgt und kein  $\text{CeO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorhanden ist.

4. Emailüberzüge für Aluminiumdrähte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus folgenden Bestandteilen bestehen:

73 Gewichtsprozent PbO  
12 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$   
10 Gewichtsprozent  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   
5 Gewichtsprozent ZnO.

5. Emailüberzüge nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für ihre Herstellung an Stelle von PbO und  $\text{SiO}_2$  Bleisilikatverbindungen Verwendung finden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

